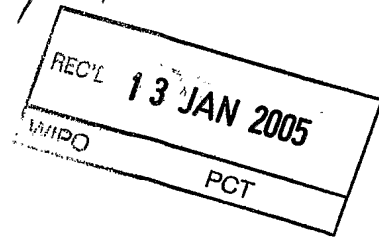


PCT/EP200 4 / 0 1 4 1 6 6
EP04/14166



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



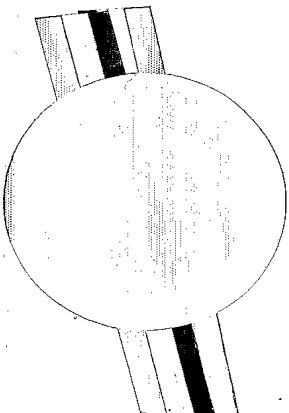
**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002551.**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

ROMA li.....25 NOV. 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

IL FUNZIONARIO
Paola Giuliano
Dr.ssa Paola Giuliano



MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.) MI 2003 A 0 0 2 5 5 1

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N°

A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	POLIMERI EUROPA S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3 01768800748
INDIRIZZO COMPLETO	A4	BRINDISI - Via E. Fermi, 4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD. FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO	B0	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	B3			
C. TITOLO	C1	PROCEDIMENTO MIGLIORATO PER LA PRODUZIONE E PURIFICAZIONE DI MONOMERI VINILAROMATICI		

D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	GALEOTTI Armando
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	BENCINI Elena
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	TRENTINI Leonardo
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	

E. CLASSE PROPOSTA

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
E1 C	E2 07	E3 C	E4	E5

F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI	G1				
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE				

MODULO A (2/2)

I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E NOME;	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista; 566 BM CIONI Paolo;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE SpA
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE (MI)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. Es. ALL.	N. Es. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		22
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	1		01
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO	
PROCURA GENERALE	
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	SI

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO	Euro	DUECENTONOVANTUNO/80.-
FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)	A	D F
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)	SI	
	NO	
DATA DI COMPILAZIONE	18/12/2003	

FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 2003 A 0 0 2 5 5 1	
C.C.I.A.A. DI	MILANO	COD. 15
IN DATA	22 DIC. 2003	, IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.	02	FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE		
L. DEPOSITANTE	L'UFFICIALE ROGANTE	
	CORTONESI MAURIZIO	



PROSPETTO MODULO A

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:

MI 2003 A 0 0 2 5 5 1

DATA DI DEPOSITO:

22 DIC. 2003

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO :
POLIMERI EUROPA S.p.A. - BRINDISI Via E. Fermi, 4

C. TITOLO

PROCEDIMENTO MIGLIORATO PER LA PRODUZIONE E PURIFICAZIONE DI MONOMERI VINILAROMATICI

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

E. CLASSE PROPOSTA

C

07

C

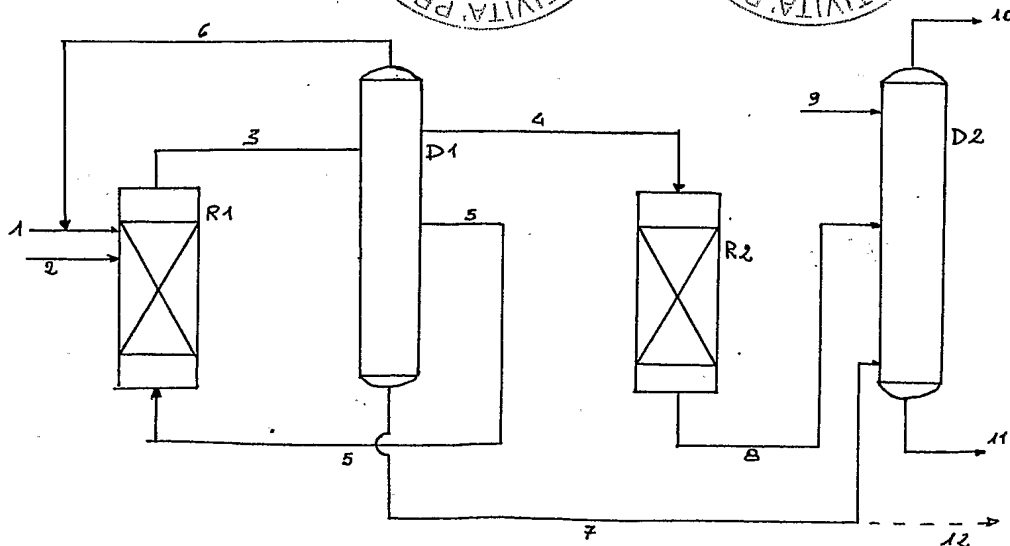
O. RIASSUNTO

Procedimento per la produzione di monomeri vinilaromatici che comprende:

- alimentare ad un'unità di alchilazione una corrente aromatica ed una corrente olefinica;
- alimentare ad una prima sezione di separazione il prodotto di reazione proveniente dalla sezione di alchilazione;
- recuperare dalla prima sezione di separazione l'idrocarburo aromatico monoalchilato e il prodotto pesante di fondo;
- alimentare l'aromatico monoalchilato ad una sezione di deidrogenazione;
- alimentare ad una seconda sezione di purificazione/separazione il prodotto di reazione proveniente dalla sezione di deidrogenazione;
- alimentare alla seconda sezione di purificazione/separazione anche il prodotto pesante di fondo dello stadio (c);
- recuperare una corrente costituita dal monomero vinilaromatico con una purezza superiore al 99,7% in peso.



P. DISEGNO PRINCIPALE



FIRMA DEL / DEI
RICHIEDENTE / I

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavaliere

Titolo: Procedimento migliorato per la produzione e purificazione di monomeri vinilaromatici

A nome: Polimeri Europa S.p.A. con sede in Brindisi, via Enrico Fermi 4

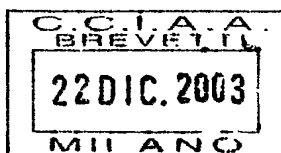
La presente invenzione si riferisce ad un procedimento migliorato per la produzione e purificazione di monomeri vinilaromatici.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento migliorato per la produzione e purificazione di monomeri vinilaromatici provenienti dalla deidrogenazione dei corrispondenti prodotti alchilati.

Più in particolare ancora, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento migliorato per la produzione e purificazione di stirene proveniente dalla deidrogenazione di etilbenzene.


I monomeri vinilaromatici, come lo stirene, sono particolarmente noti per il loro impiego nella preparazione di materie plastiche, come il polistirene compatto/cristallino o il polistirene espanso. Tali monomeri sono recuperati dagli effluenti liquidi provenienti da una sezione di deidrogenazione mediante una serie di colonne di frazionamento operanti in serie, rispetto al flusso del monomero vinilaromatico.

Generalmente, nel caso dello stirene, le colonne di frazionamento sono tre o quattro a seconda del tipo di




gbl

processo. Nella prima colonna viene alimentata la miscela liquida di idrocarburi aromatici proveniente dalla sezione di deidrogenazione. In questa colonna si separa di testa una miscela di benzene e toluene, che costituisce un sottoprodotto del processo di produzione dello stirene, mentre dalla base si estrae un flusso contenente l'etilbenzene non reagito, lo stirene e prodotti altobollenti. Il flusso proveniente dalla base della prima colonna viene alimentato ad una seconda colonna, dove dalla testa viene separato un flusso che contiene l'etilbenzene non reagito che viene riciclato alla sezione di deidrogenazione, mentre dalla base si estrae un flusso che contiene lo stirene insieme a composti altobollenti. Il flusso proveniente dalla base della seconda colonna viene alimentato alla terza colonna, dove dalla testa si preleva lo stirene che costituisce il prodotto finale, mentre dalla base si estrae un flusso costituito da stirene e prodotti altobollenti. Poiché la concentrazione di stirene presente nel flusso uscente dalla base della terza colonna di purificazione è ancora elevata, esso viene ulteriormente trattato in una quarta colonna, dove tale flusso viene alimentato, oppure in un'apparecchiatura diversa, come ad esempio un evaporatore. Da quest'ultima parte della sezione di purificazione, sia essa una colonna di distillazione oppure un evaporatore, si produce un flusso ricco di altobollenti che costituisce il residuo di lavorazione (corrente di scarto) che viene allontanato.



Quello indicato è uno dei possibili schemi di purificazione dello stirene. Esiste un secondo schema, basato su tre colonne, che viene di seguito descritto. In questo caso la miscela liquida idrocarburica viene alimentata alla prima colonna, dove dalla sommità si separa una miscela di benzene, toluene e etilbenzene, mentre dalla base si separa un flusso contenente stirene e altobollenti. Il prodotto estratto dalla testa viene alimentato ad una seconda colonna dove, dalla testa si estrae una miscela di benzene e toluene, che costituisce un sottoprodotto del processo di produzione dello stirene, mentre dalla base si ricava un flusso che contiene l'etilbenzene non reagito che viene rinviato alla deidrogenazione. Il flusso proveniente dalla base della prima colonna viene alimentato alla terza colonna, dove dalla testa si estrae lo stirene purificato, mentre di fondo si ottiene un flusso di composizione simile a quella descritta nello schema precedente che, essendo ancora ricco di stirene, viene ulteriormente trattato per il recupero dello stesso con modalità non diverse da quelle descritte in precedenza.

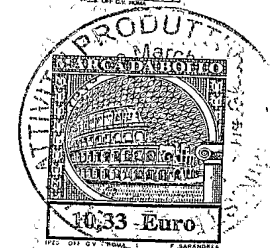


Il residuo (corrente di scarto), prodotto con entrambi gli schemi, contiene quantità sensibili di materiali pesanti e viscosi costituiti da peci e/o altri prodotti polimerici che si formano a seguito del processo di lavorazione. I monomeri vinilaromatici, infatti, ad esempio lo stirene, tendono a polimerizzare se sono sottoposti all'azione del calore e,

pertanto, durante la distillazione tendono a formare residui polimerici solidi che possono depositarsi ed intasare le apparecchiature associate al sistema di purificazione. Onde evitare o ridurre tale fenomeno, la purificazione dello stirene richiede l'utilizzo di ritardanti o inibitori di polimerizzazione come, ad esempio, i radicali nitrossidi stabili usati da soli o in combinazione con composti ritardanti di polimerizzazione quali, ad esempio, nitroderivati aromatici, come descritto nei brevetti USA 4.670.131, 5.254.760 e 5.910.232.

La Richiedente ha ora trovato un nuovo additivo per prevenire la polimerizzazione prematura dei monomeri vinilaromatici, provenienti dalla deidrogenazione dei corrispondenti prodotti alchilati, particolarmente durante la fase di purificazione che, nel caso dell'uso del nitrossido da solo, ne potenzia l'effetto. In alternativa, tale additivo può sostituire il composto ritardante, laddove questo venga usato in combinazione con il nitrossido.

Questo nuovo additivo proviene dalla sezione di alchilazione che precede la deidrogenazione ed è costituito da prodotti pesanti, essenzialmente polialchilbenzeni, che si formano durante la reazione di alchilazione e che vengono separati in una sezione di purificazione dedicata. Si è, infatti, sorprendentemente trovato che la corrente più pesante proveniente dal fondo della sezione di distillazione, a valle



del reattore di alchilazione, se viene alimentata, alla sezione di purificazione del monomero vinilaromatico ne inibisce la polimerizzazione prematura. Questo risultato, oltre che inaspettato, è anche utile perché consente un maggior recupero di monomero dai residui della distillazione dello stirene.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento migliorato per la produzione e purificazione di monomeri vinilaromatici che comprende:

- a) alimentare ad una sezione di alchilazione una corrente costituita da un idrocarburo aromatico unitamente ad una corrente costituita essenzialmente da un'olefina C_2-C_3 ;
- b) alimentare ad una prima sezione di separazione il prodotto di reazione proveniente dalla sezione di alchilazione;
- c) scaricare dalla prima sezione di separazione una prima corrente costituita da idrocarburo aromatico non reagito che viene riciclato alla sezione di alchilazione, una seconda corrente costituita essenzialmente da un idrocarburo aromatico monoalchilato, una terza corrente costituita essenzialmente da idrocarburi aromatici dialchilati, inviata ad una sezione di transalchilazione, ed una quarta corrente costituita essenzialmente da una miscela di idrocarburi aromatici polialchilati;
- d) alimentare la seconda corrente dello stadio (c) ad una sezione di deidrogenazione;
- e) alimentare ad una seconda sezione di

purificazione/separazione, comprendente almeno una colonna di distillazione, il prodotto di reazione proveniente dalla sezione di deidrogenazione;

- f) alimentare a detta almeno una colonna di distillazione, la quarta corrente dello stadio (c);
- g) scaricare dalla testa di detta almeno una colonna di distillazione, una corrente costituita dal monomero vinilaromatico con una purezza superiore al 99,7% in peso.

Secondo la presente invenzione, l'idrocarburo aromatico alimentato alla sezione di alchilazione può essere scelto fra quelli con un numero di atomi di carbonio compreso fra 6 e 9 ma è costituito preferibilmente da benzene. Altro idrocarburo aromatico che può essere utilizzato nel procedimento oggetto della presente invenzione è, ad esempio, il toluene.

Idrocarburo aromatico preferito è il benzene grado raffineria con una purezza superiore o uguale al 95% in peso.

Al reattore di alchilazione viene alimentato, contemporaneamente all'idrocarburo aromatico, fresco e, eventualmente, di riciclo, la corrente olefinica C₂-C₃, ad esempio etilene o propilene, anch'essa grado raffineria con una purezza superiore o uguale al 95% in peso. Le due correnti, aromatica e olefinica, sono alimentate all'unità di alchilazione in modo tale da avere rapporti molari aromatico/olefina tali da soddisfare le richieste delle tecnologie attuali, generalmente fra 2 e 50, preferibilmente

4/38

fra 3 e 10.

La reazione di alchilazione è condotta con sistemi catalitici convenzionali, ad esempio può essere condotta secondo il metodo descritto nel brevetto europeo 432.814.

Qualsiasi reattore di alchilazione può essere impiegato nel procedimento oggetto della presente invenzione. Ad esempio si possono utilizzare i reattori a letto fisso o a letto fluido, i reattori a letto di trasporto, i reattori operanti con miscela slurry ed i reattori a distillazione catalitica.

I catalizzatori preferiti d'alchilazione possono essere alluminio tricloruro oppure quelli scelti fra i solidi cristallini porosi sintetici e naturali a base di silicio ed alluminio, come le zeoliti acide nelle quali il rapporto atomico silicio/alluminio è compreso fra 5/1 e 200/1. In particolare sono preferite le zeoliti Y, beta, omega, mordenite e i solidi porosi cristallini MCM-22, MCM-36, MCM-49. In alternativa, è possibile utilizzare le zeoliti sintetiche della classe ZSM in cui il rapporto atomico silicio/alluminio è compreso fra 20/1 e 200/1 come la zeolite ZSM-5.

La reazione di alchilazione può essere realizzata in condizioni di temperatura e pressione che dipendono oltre che dal catalizzatore scelto anche dal tipo di reattore e dalla scelta dei reagenti. Nel caso di alchilazione di benzene con etilene la temperatura di reazione è generalmente compresa fra 50 e 450°C. Più in particolare, con catalizzatori zeolitici,

per i procedimenti in fase gas, sia a letto fisso che mobile, la temperatura è preferibilmente compresa fra 300 e 450°C ovvero fra 180 e 250°C per i procedimenti in fase liquida, mentre nel caso di reattore a distillazione catalitica, operante in fase mista gas-liquido, la temperatura di reazione, variabile lungo il letto catalitico, è compresa fra 140 e 350°C, preferibilmente fra 200 e 300°C. Nel caso in cui si utilizzino reattori operanti con miscela slurry e catalizzatore di alluminio tricloruro, la temperatura è compresa fra 100 e 200°C.

La pressione all'interno del reattore di alchilazione è mantenuta a valori compresi fra 0,3 e 6 MPa, preferibilmente fra 0,4 e 5 MPa.

La corrente aromatica uscente dal reattore di alchilazione viene trattata con mezzi convenzionali per recuperare il prodotto di reazione dai reagenti non convertiti e dai sotto-prodotti di reazione. In particolare, il sistema di separazione è costituito preferibilmente da una serie di almeno tre colonne di distillazione dalla prima delle quali si recupera il composto aromatico non reagito, riciclato al reattore di alchilazione e/o ad un'unità di transalchilazione, di seguito descritta. Dalla seconda colonna di distillazione si recupera il composto aromatico monoalchil sostituito, ad esempio etilbenzene, alimentato alla deidrogenazione mentre dalla terza colonna si recuperano rispettivamente dalla testa i



composti aromatici dialchilati, inviati alla transalchilazione, e dal fondo i prodotti pesanti, costituiti essenzialmente da prodotti polialchilati, tetraline e difeniletani alchilsostituiti, che costituiscono l'additivo inibitore di polimerizzazione alimentato alla sezione di purificazione/separazione del composto vinilaromatico.

I composti aromatici dialchilati, ad esempio i dietilbenzeni, possono essere alimentati ad un reattore di transalchilazione per la transalchilazione con idrocarburi aromatici C₆-C₉, ad esempio benzene, per produrre i corrispondenti composti aromatici monoalchil sostituiti, come l'etilbenzene, ed aumentare la resa della reazione di alchilazione.

La transalchilazione può avvenire in un reattore dedicato o nello stesso reattore di alchilazione.

Il reattore di transalchilazione, quando presente, è costituito preferibilmente da un reattore operante in slurry, nel caso in cui il catalizzatore sia alluminio tricloruro, oppure da un reattore a letto fisso, funzionante in fase liquida, nel quale è presente un convenzionale catalizzatore zeolitico di transalchilazione come la zeolite Y, beta o la mordenite, preferibilmente la zeolite Y o beta. La reazione di transalchilazione può essere condotta secondo quanto descritto nel brevetto europeo 847.802.

Nel caso di transalchilazione di dietilbenzene con

benzene, il rapporto molare benzene/etilene, calcolato sulle moli totali di benzene presente come tale e come dietilbenzene e sulle moli totali di etilene presente come sostituyente nei dietilbenzeni, è compreso fra 2/1 e 18/1, preferibilmente fra 2,5/1 e 10/1. La temperatura nel reattore è mantenuta fra 50 e 350°C, preferibilmente fra 130 e 290°C, mentre la pressione è mantenuta fra 0,02 e 6 MPa, preferibilmente fra 0,4 e 5 MPa.

Il prodotto aromatico monoalchilato viene alimentato alla sezione di deidrogenazione catalitica che comprende uno o più reattori operanti a letto fisso o a letto fluido, preferibilmente a letto fisso.

La reazione di deidrogenazione con reattore a letto fisso avviene a temperatura compresa fra 500 e 700°C, preferibilmente fra 550 e 650°C, ad una pressione compresa fra 0,02 e 0,15 Mpa, in presenza di un catalizzatore a base di ossido di ferro e carbonato di potassio contenente altri composti metallici in piccole quantità aventi funzione di promotori.

Nel caso del processo di produzione di stirene, la deidrogenazione può avvenire, ad esempio, con catalizzatore a letto fisso alimentando una miscela di etilbenzene vapore e vapor d'acqua, in rapporto molare acqua/etilbenzene compreso fra 5 e 15, preferibilmente fra 6 e 12, su un primo reattore in cui avviene una parziale conversione dell'etilbenzene. La miscela reagita uscente dal primo reattore viene alimentata ad un secondo reattore, dopo che la temperatura è stata riportata

al valore richiesto tramite uno scambiatore di calore. La miscela di reazione, in cui l'etilbenzene è convertito per almeno il 60%, viene raffreddata e condensata prima di essere inviata alla sezione di purificazione. Se richiesto, all'uscita del secondo reattore è possibile prevederne un terzo per aumentare fino ed oltre il 70% la conversione dell'etilbenzene.

Il prodotto di reazione uscente dalla fase di deidrogenazione viene alimentato ad una seconda sezione di purificazione/separazione per il recupero del monomero vinilaromatico, ad esempio dello stirene. La sezione di purificazione comprende almeno una colonna di distillazione anche se è preferibile operare con tre o quattro colonne di distillazione collegate in serie rispetto al flusso del monomero da purificare.

Alla seconda sezione di purificazione/separazione si alimenta anche il prodotto di fondo pesante proveniente dalla sezione di separazione del prodotto alchilato con lo scopo di prevenire la polimerizzazione prematura del monomero vinilaromatico e limitare il consumo di additivi inibitori e/o ritardanti di polimerizzazione che sono necessariamente e convenzionalmente impiegati in questa sezione. L'alimentazione può essere realizzata in una qualsiasi delle colonne di distillazione, ad un'altezza qualsiasi delle stesse e, eventualmente, pre-miscelando detto prodotto pesante di fondo con una qualsiasi delle correnti presenti in detta seconda

sezione di purificazione/separazione.

In particolare, le colonne della seconda sezione di purificazione/separazione possono essere scelte tra quelle che al loro interno contengono piatti di tipo convenzionale o riempimenti disposti alla rinfusa o in maniera ordinata e strutturata. Le colonne, onde mantenere le temperature interne il più basso possibile per prevenire la polimerizzazione termica del monomero vinilaromatico, operano a bassa pressione generalmente compresa fra 0,002 e 0,03 MPa.


Oltre alla miscela liquida proveniente dalla sezione di deidrogenazione, si alimenta alle singole colonna anche un piccolo flusso contenente una sostanza che agisce da inibitore di polimerizzazione, ad esempio (nel caso della purificazione e separazione dello stirene) 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametil-piperidino-1-ossi, 2,2,6,6-tetrametil-piperidino-1-ossi o uno qualsiasi dei prodotti descritti nel brevetto USA 4.670.131, e in taluni casi anche un ulteriore flusso che contiene una sostanza che agisce da ritardante di polimerizzazione, ad esempio zolfo, t-butilcatecolo o i prodotti dinitrofenoli e fenilendiammine descritti nel brevetto USA 4.466.905. Tale modo di operare consente di limitare la perdita di monomero vinilaromatico, a causa della sua polimerizzazione che lo trasforma in prodotto altobollente, poi eliminato come residuo.

Il prodotto di fondo recuperato alla base della terza o quarta colonna di distillazione è costituito da un flusso ricco



di prodotti altobollenti, di cui una quota considerevole è costituita da polimero vinilaromatico formatosi nella sezione di purificazione stessa a seguito del processo di distillazione e può contenere ancora una sensibile quantità di monomero. Questo flusso è uno scarto del processo di lavorazione che in genere viene inviato a termodistruzione.

Da quanto sopra riportato si comprende quindi come uno degli obiettivi più importanti del processo di purificazione di monomeri vinilaromatici sia quello di adottare delle soluzioni utili a minimizzare il più possibile la formazione di polimero, sia per migliorare l'efficienza del processo limitando la formazione di prodotto di scarto, sia per evitare fenomeni di sporcamento ad esso associati che possono determinare problemi operativi e necessità di costosi interventi manutentivi.



In una delle colonne di distillazione, preferibilmente nella prima colonna, si alimenta la corrente di fondo uscente dalla sezione di separazione dei prodotti alchilati e costituita da una miscela di idrocarburi aromatici polialchilati unitamente ad altre impurezze pesanti. Tale corrente agisce oltre che da diluente dei fondi delle colonne di distillazione permettendo un maggior recupero di monomero e, sorprendentemente, anche da ritardante di polimerizzazione contribuendo a ridurre la quantità complessiva di prodotto di scarto dell'intero processo oltre a consentire una riduzione del consumo delle sostanze che inibiscono o ritardano la

polimerizzazione. Tale corrente infatti, essendo costituita essenzialmente da composti altobollenti, percorre i fondi delle colonne di distillazione della seconda sezione di purificazione/separazione e si estrae dal fondo dell'ultima colonna insieme ai residui associati alla deidrogenazione. Per i motivi suddetti, il flusso derivante dal fondo di tale colonna nello schema di processo oggetto della presente invenzione, da inviare a termodistruzione, è sensibilmente ridotto rispetto alla somma dei due flussi corrispondenti separati provenienti rispettivamente dalla sezione di purificazione del prodotto alchilaromatico e del monomero vinilaromatico nei processi tradizionali della tecnica nota.

gbl

Di seguito si fornisce un esempio che dimostra l'effetto inibitore, sulla polimerizzazione dello stirene, del prodotto di fondo proveniente dall'unità di purificazione della sezione di sintesi dell'etilbenzene ed un esempio applicativo che utilizza uno schema illustrato nella figura allegata.

ESEMPIO 1

In un recipiente di alimentazione si prepara una prima soluzione di inibitore 4-HT (1-ossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-olo) in stirene alla concentrazione di 5 ppm (prova A) e una seconda soluzione in stirene dello stesso inibitore a 5 ppm e 1,5% di polietilbenzeni (PEB) provenienti dal fondo dell'unità di purificazione di un impianto per la produzione di etilbenzene (prova B). In entrambe le prove A e

B, la soluzione contenente l'inibitore è alimentata per circa 18 ore in continuo, in un reattore incamiciato agitato meccanicamente e mantenuto alla temperatura di 95°C. Il prodotto fuoriesce dal reattore tramite una valvola posta sul fondo. La portata di alimentazione e quella di uscita vengono regolate in modo tale da avere un tempo di stazionamento costante all'interno del reattore pari ad un'ora.

Prima di ogni prova il sistema viene azotato per eliminare l'ossigeno e l'apparecchiatura viene mantenuta sotto battente di azoto per tutta la durata del test. Al termine delle 18 ore viene prelevato un campione di effluente corrispondente allo stato stazionario del sistema (cosiddetto "tempo zero") e su di esso viene determinato il contenuto di polimero (% in peso).

Tale determinazione viene effettuata per torbidimetria se la concentrazione di polimero è inferiore alle 1000 ppm o per precipitazione con etanolo per quantitativi superiori.

Si interrompe quindi l'alimentazione e contemporaneamente si intercetta la valvola posta sul fondo del reattore, chiudendo così il sistema su se stesso (cosiddetto "shut off"). Si effettuano prelievi dal reattore a tempi determinati per una durata complessiva del test di 7 ore, seguendo la cinetica di formazione del polimero in presenza dell'inibitore residuo a quella data temperatura.

La tabella seguente riporta i risultati delle prove più

significative (contenuto di polimero in % peso), effettuate alla temperatura di 95°C, che dimostrano inequivocabilmente l'effetto ritardante dei PEB.

Tabella 1

Tempo da shut off (min)	% Polistirene (4-HT) Prova A	% Polistirene (4-HT + PEB) Prova B
0	0	0
60	1,7	0,11
120	2,9	0,39
180	4,5	0,60
240	6,5	0,93
360	9,8	1,95
420	11,6	2,36

ESEMPIO 2

Si fa riferimento alla figura allegata che rappresenta uno schema semplificato di un processo in scala industriale per la produzione e purificazione di stirene, ed in cui sono stati riportati esclusivamente gli stadi operativi principali.

Nello schema R1 rappresenta il reattore di alchilazione, R2 è il reattore di deidrogenazione, D1 è la prima sezione di separazione per recuperare l'idrocarburo aromatico alchilato mentre D2 rappresenta la seconda sezione di purificazione/separazione del prodotto deidrogenato.

Le correnti numerate e le rispettive portate in peso sono illustrate e spiegate nella tabella 2 successiva.

R1 = reattore alchilazione/transalchilazione

Temperatura °C 170



Pressione barA 4,6

Rapporto (peso) benzene/etilene 7,4

R2 = reattore deidrogenazione

Temperatura °C 600

Pressione barA 0,5


Tabella 2


(1) = Benzene fresco	kg/h	19.000
(2) = etilene	kg/h	5.700
(3) = alchilato	kg/h	54.700
(6) = benzene di riciclo	kg/h	23.000
(4) = etilbenzene a deidrog.	kg/h	32.000
(5) = dietilbenzene di riciclo	kg/h	7.000
(7) = PEB alimentati a D2	kg/h	300
(12) PEB alimentati a torcia	kg/h	300
(8) = Prodotto deidrogenato	kg/h	32.000
(9) = TEMPO	kg/h	3,6
(10) = Stirene nel caso di (7)	kg/h	20.070
(10) = Stirene nel caso di (12)	kg/h	20.000
(11) = pesanti nel caso di (7)	kg/h	460
(11) = pesanti nel caso di (12)	kg/h	230

TEMPO = 1-ossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-olo

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento migliorato per la produzione e purificazione di monomeri vinilaromatici che comprende:

- a) alimentare ad una sezione di alchilazione una corrente costituita da un idrocarburo aromatico unitamente ad una corrente costituita essenzialmente da un'olefina C_2-C_3 ;
 - b) alimentare ad una prima sezione di separazione il prodotto di reazione proveniente dalla sezione di alchilazione;
 - c) scaricare dalla prima sezione di separazione una prima corrente costituita da idrocarburo aromatico non reagito che viene riciclato alla sezione di alchilazione, una seconda corrente costituita essenzialmente da un idrocarburo aromatico monoalchilato, una terza corrente costituita essenzialmente da idrocarburi aromatici dialchilati, inviata ad una sezione di transalchilazione, ed una quarta corrente costituita essenzialmente da una miscela di idrocarburi aromatici polialchilati;
 - d) alimentare la seconda corrente dello stadio (c) ad una sezione di deidrogenazione;
 - e) alimentare ad una seconda sezione di purificazione/separazione, comprendente almeno una colonna di distillazione, il prodotto di reazione proveniente dalla sezione di deidrogenazione;
 - f) alimentare a detta almeno una colonna di distillazione, la quarta corrente dello stadio (c);
- 

- g) scaricare dalla testa di detta almeno una colonna di distillazione, una corrente costituita dal monomero vinilaromatico con una purezza superiore al 99,7% in peso.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'idrocarburo aromatico alimentato alla sezione di alchilazione è costituito da benzene, grado raffineria, mentre la corrente olefinica è costituita da etilene o propilene, grado raffineria.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui la corrente olefinica è costituita da etilene.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, 2, o 3, in cui le correnti aromatica ed olefinica sono alimentate all'unità di alchilazione in modo tale da avere rapporti molari aromatico/olefina compresi fra 2 e 50.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di alchilazione avviene in presenza di catalizzatori scelti fra alluminio tricloruro, i solidi cristallini porosi sintetici e naturali a base di silicio ed alluminio nei quali il rapporto atomico silicio/alluminio è compreso fra 5/1 e 200/1 e le zeoliti sintetiche della classe ZSM in cui il rapporto atomico silicio/alluminio è compreso fra 20/1 e 200/1.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di alchilazione è realizzata a temperatura compresa fra 50 e 450°C.
- 

6. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il catalizzatore è costituito da alluminio tricloruro e la temperatura è compresa fra 100 e 200°C.
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di alchilazione è realizzata a pressione compresa fra 0,3 e 6 MPa.
8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la corrente aromatica uscente dal reattore di alchilazione viene alimentata ad un sistema di separazione costituito da una serie di almeno tre colonne di distillazione per il recupero almeno del composto aromatico monoalchil sostituito, da inviare alla deidrogenazione, e di un prodotto pesante di fondo costituito essenzialmente da prodotti polialchilati, tetraline e difeniletani alchilsostituiti.
9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di deidrogenazione catalitica avviene in reattore a letto fisso, a temperatura compresa fra 500 e 700°C, ad una pressione compresa fra 0,02 e 0,15 Mpa, in presenza di un catalizzatore a base di ossido di ferro e carbonato di potassio.
10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la seconda sezione di purificazione/separazione comprende tre o quattro colonne di distillazione collegate in serie rispetto al flusso del monomero da purificare.



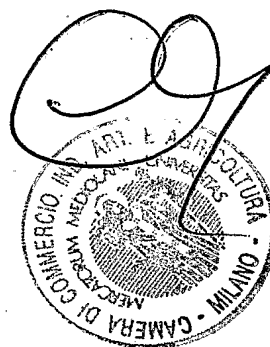
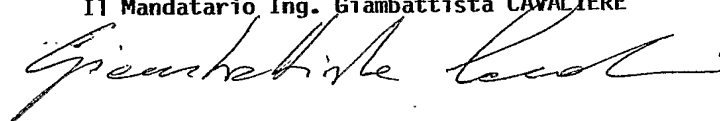
11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la corrente di fondo uscente dalla sezione di separazione dei prodotti alchilati viene inviata in una qualsiasi delle colonne di distillazione, ad un'altezza qualsiasi delle stesse e, eventualmente, pre-miscelando detto prodotto pesante di fondo con una qualsiasi delle correnti presenti in detta seconda sezione di purificazione/separazione.

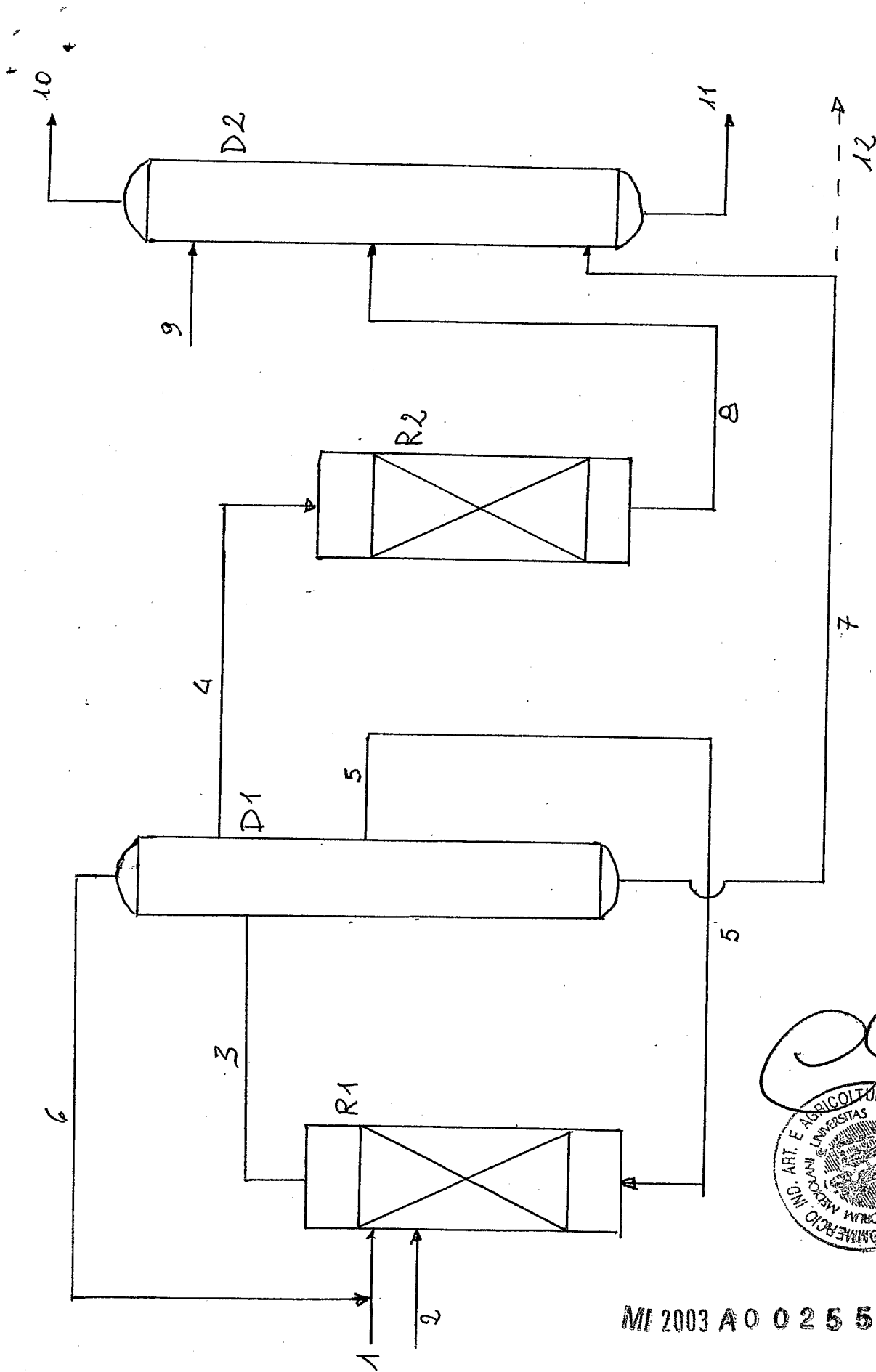
12. Procedimento secondo una qualsiasi la rivendicazione 11, in cui la corrente di fondo uscente dalla sezione di separazione dei prodotti alchilati viene inviata in alimentazione alla prima colonna di distillazione della seconda sezione di purificazione/separazione.

Milano, 22 DIC. 2003

GBE

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE





Gratehile Caroli



MI 2003 A 0 0 2 5 5 1